



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior de Tecnologia de Tomar

Joana Filipa da Silva Pinto Bernardo

Controlo de Qualidade das Matérias Primas, Produto Intermédio e Produto Final na Ferreira Gomes & Filhos

Estágio

Orientado por:

Doutora Dina Mateus, Instituto Politécnico de Tomar

Mestre José Antunes, Instituto Politécnico de Tomar

Relatório de estágio

apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar

para cumprimento dos requisitos necessários

à obtenção do grau de Mestre

em Tecnologia Química

Tomar/fevereiro/2021

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular de Estágio do curso de Mestrado em Tecnologia Química e decorreu na empresa Ferreira Gomes & Filhos mais concretamente na unidade fabril de Vale Florido, Tomar.

O principal objetivo foi o contacto com a realidade industrial e com técnicas analíticas aplicadas no controlo de qualidade de matérias primas, produtos intermédios e produtos finais, especialmente, no setor Vitivinícola. Este estágio consistiu na realização das análises de rotina que verificam se as matérias primas recebidas (borra de vinho, vinho ou bagaço de uva) cumprem os parâmetros do processo fabril. As análises realizadas consistiram na determinação do teor alcoólico das principais matérias-primas, recolha de amostras de produto final, aguardente, álcool vínico retificado e análises das amostras por cromatografia gasosa e interpretação dos resultados obtidos. Foram realizadas ainda no decorrer deste estágio as seguintes análises: determinação do teor alcoólico por densimetria, humidade residual, determinação do teor alcoólico em volume por ebuliometria, determinação da acidez volátil, determinação da acidez total do álcool, determinação de cobre em aguardente, extrato seco, determinação da acidez em aguardente.

Ainda durante este estágio foram analisadas algumas aguardentes para quantificar o carbamato de etilo através do GC/MS.

Este estágio possibilitou aprofundar o conhecimento ao nível do processo de produção de uma destilaria, nomeadamente: do álcool neutro, desnaturado e de qualidade inferior, das aguardentes bagaceira e vínica e dos tartaratos de cálcio.

Palavras-Chave: Aguardente, Controlo de Qualidade, Destilação.

Abstract

The present work was developed within the scope of the curricular unit Internship/Placement of course in Chemical Technology Master's and took place at the company Ferreira Gomes & Filhos more specifically at the Vale Florido plant, Tomar. It had as main objective the contact with the industrial reality and with analytical techniques applied in the quality control of raw materials, intermediate products and final products, especially, in the wine sector. This internship consisted of carrying out routine analyzes that check whether the raw materials received; (wine sludge, wine or grape marc); comply with the parameters of the manufacturing process. The analyses consisted of the determination of the alcohol content of the main raw materials, pending the final product, brandy, rectified wine alcohol and analysis of the analyzes by gas chromatography and interpretation of the results obtained. The following analyzes were also carried out during this stage: determination of alcohol content by densimetry, residual moisture, determination of alcohol content in volume by boiling, determination of volatile acidity, determination of total acidity of alcohol, determination of copper in brandy, dry extract determination of brandy acidity.

During this stage, some spirits were analyzed to quantify ethyl carbamate using GC / MS.

This stage made it possible to deepen knowledge at the level of the production process of a distillery, namely: neutral, denatured and inferior quality alcohol, bagaceira and wine spirits and calcium tartrates.

Keywords: Brandy, Quality Control, Distillation.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero manifestar o meu agradecimento à Doutora Dina Mateus e ao Mestre José Antunes na qualidade de docentes e orientadores, pelos seus vários conselhos, pelas críticas oportunas e fundamentais para a estruturação e desenvolvimento deste trabalho, pela sua permanente disponibilidade e finalmente pelo incentivo constante.

À Escola Superior de Tecnologia de Tomar do Instituto Politécnico de Tomar pela oportunidade de realizar o estágio fora da instituição permitindo-me assim contactar com a realidade industrial e alargar os meus conhecimentos.

A toda a direção e colaboradores da unidade fabril da Ferreira Gomes & Filhos, Vale Florido, Tomar, em especial ao Engº João Gomes, meu coordenador do estágio, pelo acompanhamento, pela orientação e pelos ensinamentos.

Ao meu marido, Ricardo Bernardo, pelo incentivo, pela compreensão e principalmente pelo apoio incondicional.

Ao meu amigo João Figueiredo pela amizade, por toda a ajuda e pela disponibilidade manifestada.

Um agradecimento à minha família por todo o apoio prestado.

A todos dedico o meu trabalho e um muito obrigado.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Resíduos de agro-indústria: vinificação	3
2.1. Caracterização dos produtos resultantes da vinificação.....	3
2.1.1. Bagaço de uva.....	3
2.1.1.1. Engaço	4
2.1.1.2. Folhelho	4
2.1.1.3. Grainha.....	5
2.1.2. Borrás de Vinho	5
2.1.3. Sarros.....	7
3. Apresentação da empresa	9
4. Descrição do Processo de Produção na Ferreira Gomes & Filhos	11
4.1. Fundamentos teóricos da destilação	11
4.1.1. Destilação fracionada	11
4.2. Produção Aguardente Bagaceira.....	12
Matéria prima: bagaço de uva.....	12
4.3. Produção da aguardente vitícola	16
Matéria prima: Borra de vinho.....	16
4.4. Produção de álcool vínico retificado.....	18
5. Trabalho desenvolvido	21
5.1. Introdução às análises realizadas no controlo de qualidade	21
5.1.1. Análises visual e olfativa.....	22
5.1.2. Determinação do teor alcoólico por densimetria.....	22
5.1.3. Análise Cromatográfica.....	24
5.1.3.1. Grau de pureza.....	25
5.1.4. Humidade residual.....	27

5.1.5. Determinação do teor alcoólico em volume por ebulliometria	28
5.1.6. Determinação da acidez volátil	29
5.1.7. Determinação da acidez total do álcool.....	30
5.1.8. Determinação de cobre em Aguardente	31
5.1.9. Extrato seco	32
5.1.10. Determinação da acidez em Aguardente	33
5.1.11. Controlo do teor alcoólico do bagaço desalcoholizado.....	33
6. Carbamato de Etilo.....	35
7. Conclusão	41
Referências Bibliográficas.....	42

Índice de Figuras

Figura 1. A - Bagaço de uva fermentado e B - bagaço de uva fresco.	3
Figura 2. Borra de vinho.	6
Figura 3. Sarro.	7
Figura 4. Destilaria Ferreira Gomes & Filhos.	9
Figura 5. Tegão de receção.	13
Figura 6. Secador.	13
Figura 7. Esquema do processo de produção de aguardente bagaceira a partir do bagaço de uva.	15
Figura 8. Esquema do processo de produção de aguardente a partir da borra de vinho.	17
Figura 9. Esquema das três colunas de destilação para produção de álcool.	18
Figura 10. Alcoómetro.	23
Figura 11. Densímetro Digital.	23
Figura 12. Cromatografo.	25
Figura 13. Cromatograma de um álcool vínico retificado.	25
Figura 14. Cromatograma de uma aguardente vínica de qualidade inferior.	26
Figura 15. Cromatograma de uma aguardente vínica de qualidade superior.	27
Figura 16. Crivo.	27
Figura 17. Estufa.	27
Figura 18. Ebuliómetro.	28
Figura 19. Disco para Ebuliometria.	28
Figura 20. Equipamento para a determinação da acidez volátil.	29
Figura 21. Determinação da acidez do álcool.	30
Figura 22. Esquema do procedimento.	31
Figura 23. Aparelho medidor de ião específico.	31
Figura 24. Cadinho com sujidade e cadinho límpido.	32
Figura 25. Princípio básico da análise por MS (Alves, 2014).	36
Figura 26. Cromatografo PerkinElmer Clarus® 680 GC/MS.	37
Figura 27. Cromatograma de uma aguardente com baixa teor de CE.	38
Figura 28. Cromatograma de uma aguardente com alto teor de CE.	38
Figura 29. A- Ilustração da base de dados e B- ampliação da ilustração da base de dados.	39

Índice de Tabelas

Tabela 1. Composição físico-química do folhelho (adaptado de Silva, 2003).....	4
Tabela 2. Composição média da grainha (adaptado de Silva, 2003).....	5
Tabela 3. Tabela Densímetro Digital VS Alcoómetro (método Tradicional).	23
Tabela 4. Resultados da determinação do teor alcoólico do bagaço desalcoolizado por destilação laboratorial.....	34
Tabela 5. Parâmetros do método GC.....	37
Tabela 6. Parâmetro do método MS.	37

Lista de Abreviaturas

CE - Carbamato Etilo

CG/MS - Gas chromatography – mass spectrometry

DA – Documento de Acompanhamento

IVDP - Instituto dos Vinhos do Douro e do Porto

IARC- International Agency for Research on Cancer

1. Introdução

Este estágio é realizado no âmbito da unidade curricular de Estágio, do 2º ano de curso de Mestrado em Tecnologia Química, do Instituto Politécnico de Tomar.

O estágio teve a duração de seis meses, tendo início em fevereiro de 2019 e tendo terminado no final de julho de 2019, e decorreu no laboratório de controlo de qualidade da empresa Ferreira Gomes & Filhos em Vale Florido, Tomar sob a coordenação do Eng.º João Gomes. O objetivo deste estágio foi adquirir conhecimentos na área dos subprodutos vitivinícolas e aplicar técnicas analíticas no controlo de qualidade das matérias primas recebidas na empresa, tendo-me proporcionado, também, um contato direto com a atividade laboral.

A Ferreira Gomes e Filhos insere-se no setor da Indústria da destilação de subprodutos Vitivinícolas, que tem grande tradição em Portugal especialmente na região centro (Alcanena, Riachos, Tomar e Torres Novas). Esta tem uma longa história de desenvolvimento e inovação. A empresa está inserida no setor Vitivinícola, este tem sido alvo de um elevado crescimento, de interesse económico e ambiental, pela valorização dos seus subprodutos. As adegas muitas vezes não têm capacidade de reutilizar/valorizar os seus subprodutos, uma vez que os meios envolvidos são de elevado custo, e as quantidades produzidas individualmente não justificam este tipo de investimento. As destilarias têm como objetivo concentrar, conservar e transformar estes subprodutos em produto acabado.

As principais matérias-primas utilizadas numa destilaria (vínica) são: bagaços de uva, borras vínicas e vinhos. O grande objetivo deste setor visa o aumento da competitividade dos produtores de vinho, valorizando o vinho com uma melhor qualidade. Para tal foram implementadas algumas medidas definidas a nível comunitário, designadamente a proibição de sobre prensagem das uvas (regulamento CE nº 479/2008, do conselho, de 29 abril), e o vinho de qualidade inferior deve ser entregue numa destilaria, de modo, a que possa ser valorizado, através da extração do seu grau alcoólico (Canada, 2010).

2. Resíduos de agro-indústria: vinificação

Na atualidade é possível aproveitar os produtos provenientes da vinificação. A partir destes podem-se obter outros produtos com um grande potencial de valorização no mercado, aos quais se destacam o bagaço, as borras e o sarro. As borras e o bagaço, são subprodutos muito importantes na indústria da vinificação e constituem a principal matéria prima da Destilaria.

2.1. Caracterização dos produtos resultantes da vinificação

2.1.1. Bagaço de uva

Designa-se por bagaço de uva o resultado da prensagem das uvas frescas, podendo este ser de dois tipos, o não fermentado no mosto que é chamado de bagaço fresco e o que foi fermentado no mosto que é chamado de bagaço fermentado, apresentados na figura 1. Para o bagaço fresco é necessário proceder ao armazenamento de modo a que este fermente e o açúcar nele existente se transforme em álcool.

O bagaço é constituído maioritariamente por água (60-70%), os restantes componentes são variáveis devido ao tipo de uva, à localização das vinhas e até o modo de produção do próprio vinho. De todos os resíduos da vinificação o bagaço de uva é o que está presente em maior quantidade (cerca de 54%).



Figura 1. A - Bagaço de uva fermentado e B - bagaço de uva fresco.

Após a destilação do bagaço, com a finalidade de obter aguardente bagaceira resulta como resíduo o bagaço desalcoholizado, sendo este constituído por engaço, folhelho e grainha, que após serem prensados, secos e separados, estes são subprodutos com aplicações na indústria.

2.1.1.1. Engaço

O engaço representa aproximadamente 3,5 – 4,5% dos resíduos da vinificação, sendo de todos os resíduos o mais pobre e de valorização mais simples. É constituído por 50% de humidade e por 30 a 40% de celulose, servindo para a produção de energia.

2.1.1.2. Folhelho

O folhelho é resultante dos restos provenientes da desidratação e após a separação dos engaços e grainhas. Cerca de 40 a 50% do bagaço fresco é folhelho. Geralmente, apresenta na sua composição química teores de humidade inferiores a 13%, de proteínas superiores a 11% e de celulose inferior a 22% (tabela 1).

Tabela 1. Composição físico-química do folhelho (adaptado de Silva, 2003).

Análise (valor recomendado)	Composição
Humidade (<13%)	2 - 10%
Matérias minerais	2,7 - 8,9%
Matérias gordas	5,2 - 7,8%
Proteínas (>11%)	10 - 15,6%
Celulose (<22%)	20 - 27%
Taninos	0,2 - 0,6%
Matérias azotadas digeríveis	3,3 - 3,9%
Valor alimentar (Energia)	43 - 54/100 kg

Existem dois tipos de folhelho: o fino e o grosseiro. O folhelho fino é constituído, exclusivamente, pelas películas dos bagaços, enquanto que o grosseiro compreende as grainhas ocas, pedículos, pequenos fragmentos de engaço e películas mais grosseiras, o folhelho vai servir para queima da caldeira e para matéria prima de ração animal.

2.1.1.3. Grainha

A grainha representa 20 a 25% do peso do bagaço húmido e cerca de 40% do bagaço prensado e desengaçado. Representa 3% em relação ao peso da uva (Silva, 2002). Segundo o mesmo autor, a composição média da grainha após secagem é a seguinte (Tabela 2).

Tabela 2. Composição média da grainha (adaptado de Silva, 2003).

Parâmetros	Percentagem
Humidade	7 - 9%
Substâncias gordas	14 - 20%
Pentoses	9 - 12%
Tanino	4 - 4,5%
Celulose	30 - 33%
Substâncias azotadas	9 - 10%
Cinzas	2,5 - 4%

As grainhas, depois de separadas, secas e limpas, são armazenadas e posteriormente seguem para extrair o óleo. Esta é um subproduto que tem grande valor económico pelo seu teor oleico (cerca de 15%), o elevado conteúdo em ácido linoleico e os compostos fenólicos, torna-a rica nutricionalmente e benéfica para a saúde, pode ser aplicada em cosmética e como óleo base em aromaterapia, tendo ainda aplicação nas indústrias de rações e adubos e nas indústrias enológicas através da extração de taninos. As grainhas podem ser, tal como o engaço e o folhelho, usadas como combustível (Canada, 2010).

2.1.2. Borrás de Vinho

As borras como matéria-prima da destilaria, apresentam-se na maioria das vezes sob a forma de líquido, mas por vezes também podem chegar como uma espécie de massa, ou seja, bastante espessa.

Estas são um resíduo que fica precipitado nos recipientes que contém vinho após a fermentação ou armazenagem. A quantidade de borra que se vai formar depende do estado de maturação das uvas, do seu estado higiénico no momento da vindima, entre outros fatores, como por exemplo o clima e a técnica usada na vinificação (Regulamento

(CE) n.º 1493/1999). Em termos da sua composição, podem considerar-se as borras um produto valioso. São constituídas maioritariamente por vinho e contêm substâncias tartáricas (Oliveira, 2011).

Ao destilar as borras, obtém-se como produto final, aguardente vitícola ou álcool vínico retificado, e como resíduo, borra desalcoholizada, por vezes esta apresenta bastante riqueza tartárica. A quantidade de borra obtida numa campanha de produção de vinho, depende também de vários fatores, desde o estado de maturação dos bagos de uva, dos fatores climáticos e das técnicas adaptadas de vinificação. As borras de vinho (Figura 2) são constituídas por percentagem elevada de vinho (70 a 90%), por substâncias tartáricas (2,5 a 4%), por substâncias diversas que incluem os detritos vegetais (grainhas, películas e engaços), partículas de terra, mucilagens (6,5 a 7,5%) e leveduras da fermentação, sílica, ácido pécico e pectato de cálcio, substâncias albuminóides livres e combinados com tanino, fosfato de cálcio e de bário, ácido fosfórico, sulfatos, entre outras (4 a 5%). (Silva, 2003).



Figura 2. Borra de vinho.

2.1.3. Sarros

Define-se por sarros os resíduos deixados pelo vinho nas paredes dos depósitos, formando um revestimento bastante duro. Nos vinhos normais, os sarros (figura 3) apresentam a seguinte composição: bitartarato de potássio (70%), tartarato de cálcio (10%), substâncias diversas (20%). Na Ferreira Gomes & Filhos o tartarato de cálcio seco é embalado em “big-bag’s” e armazenado de forma a ser vendido posteriormente para uma unidade de fabricação de ácido tartárico. Este é um produto com grande poder económico sendo utilizado na indústria da vinificação, na indústria farmacêutica e alimentar. A valorização dos sarros está precisamente no ácido tartárico que possuem.



Figura 3. Sarro.

3. Apresentação da empresa

A empresa Ferreira Gomes & Filhos foi fundada em outubro de 1993 e iniciou a sua atividade no centro do País, tendo duas áreas de atividade distintas: Destilaria de subprodutos Vitícolas e produção de Azeite, sendo detentora da marca Azeite Sete Montes, dedica-se à produção de Aguardente Vínica, para o mercado do Vinho do Porto, Aguardente Bagaceira, Álcool Farmacêutico ou Álcool Vínico retificado, tendo ainda como subprodutos com elevado valor comercial o tartarato de cálcio e grainha de uva. Em 1995, com vista à conquista de novos mercados, inicia a sua atividade de exportação. Encontra-se em constante crescimento no mercado interno e externo, com a necessidade de ampliar a sua capacidade produtiva.

Em outubro de 2003, inaugura a nova unidade de produção (figura 4) estrategicamente localizada no centro do País (São Pedro de Tomar) que lhe permite crescer de forma sustentável conseguindo obter uma maior capacidade de armazenamento, de produção e de resposta às necessidades dos seus clientes. Esta empresa tem como objetivo crescer com a sua equipa de colaboradores de forma contínua e sustentável, dando prioridade à satisfação dos seus parceiros de negócio, tanto a nível nacional como internacional, desenvolvendo parcerias e procurando ter uma boa relação qualidade/preço.



Figura 4. Destilaria Ferreira Gomes & Filhos.

Em 2003, com a inauguração da nova unidade de produção em Vale Florido Tomar, a Ferreira Gomes & Filhos consegue uma maior produção diária e uma melhor qualidade, continuando a apostar no mercado nacional bem como na internacionalização da empresa,

fortalecendo parcerias já existentes e explorando novos mercados. Nesta empresa, trabalham 26 colaboradores que permitem uma resposta rápida às necessidades e exigências dos clientes, valorizando a sua satisfação. Tem um sistema laboral contínuo, constituído por três turnos. Esta empresa aposta na qualidade dos produtos e no rigor da distribuição, respeitando o meio ambiente de forma exigente e toda a legislação inerente à sua área de negócio.

A Ferreira Gomes & Filhos conquistou o estatuto de PME Excelência em 2012 pelo desempenho apresentado, e PME Líder em 2015, 2017 e 2018. (Ferreira Gomes & Filhos, 2019).

4. Descrição do Processo de Produção na Ferreira Gomes & Filhos

A Ferreira Gomes & Filhos, desenvolve e comercializa para diversas indústrias os seguintes tipos de produtos: bagaço de uva, vinho e borra de vinho, aguardente bagaceira, aguardente vínica, álcool neutro, álcool desnaturado, álcool de qualidade inferior, tartaratos de cálcio, mosto concentrado e grainha. Todos os processos de produção realizados na destilaria, à exceção da produção de tartaratos de cálcio, envolve uma ou mais destilações. Em seguida, apresenta-se uma síntese dos fundamentos teóricos de destilação.

4.1. Fundamentos teóricos da destilação

A destilação é um processo que permite a separação de misturas de líquidos puros ou muito perto da sua pureza máxima, a partir de uma evaporação e condensação dos componentes a separar. O agente de separação numa destilação é o fornecimento de calor, promovendo a sua vaporização parcial, e então obtemos duas fases, uma líquida e outra de vapor, que têm composições diferentes. Esta diferença de composição de duas fases, resulta da diferença de volatilidade dos componentes contidos na mistura líquida inicial. Quanto maior for a diferença entre volatilidades maior será a diferença de composição entre a fase líquida e a de vapor.

A destilação é o processo mais comum a nível industrial, como por exemplo na obtenção do álcool retificado de uma mistura de fermentação.

Existem diversos tipos de destilação, e a mais usada e aplicada industrialmente é a destilação fracionada.

4.1.1. Destilação fracionada

Este é o tipo de destilação mais utilizada nas indústrias de grande dimensão. Nesta destilação é possível fazer a separação em várias frações na mesma coluna. O ponto de

ebulição da mistura tende a aumentar gradualmente conforme o desenvolvimento da destilação, uma vez que a composição do vapor se torna cada vez mais forte no componente menos volátil. A separação de misturas acontece por intermédio de vaporizações e condensações repetitivas, o que vai tornar possível o enriquecimento da parte vaporizada com as substâncias mais voláteis. As vaporizações e condensações sucessivas são executadas em colunas de destilação (Sousa, et al, 2016).

4.2. Produção Aguardente Bagaceira

Matéria prima: bagaço de uva

A cada entrada de matéria prima na destilaria, é retirada uma amostra (superior a 250 g), que segue para análise no laboratório de controlo de qualidade.

Para a realização do teor alcoólico através da densidade, a amostra deve ser guardada num saco plástico, fechado sem ar, uma vez que a matéria prima é composta por dois tipos de bagaço: bagaço fresco (que não está totalmente fermentado) e bagaço fermentado, havendo assim, a necessidade da sua ensilagem durante 4 a 6 dias, para que os açúcares se transformem em álcool, deverá também ser identificada com o número do DA (Documento de Acompanhamento de transporte dos produtos), data da receção e nome do fornecedor.

O Bagaço é armazenado em silos e é disposto em várias camadas, fortemente prensadas de forma a minimizar os espaços de ar, é coberto com um plástico para que o bagaço não fique exposto ao ambiente externo. Este posteriormente vai ser transportado por uma telescópica para o tegão de receção (Figura 5) que na sua base tem dois sem-fins, que empurram o bagaço para os desalcoolizadores. Estes possuem agitação contínua e trabalham com injeção direta de vapor (sobreaquecido, à pressão de 1,8 bar e temperatura de 117 °C) na sua base (prato perfurado), não havendo acumulação de água dentro deste. O vapor desloca-se de forma ascendente e entra em contacto com o bagaço que está em agitação, permitindo assim, a evaporação e difusão do álcool (presente no bagaço) no vapor. O vapor, apresentando um elevado teor alcoólico, sai pela parte superior dos desalcoolizadores, para dois condensadores sendo posteriormente armazenado num

depósito. Ao destilado obtido dá-se o nome de destilado de bagaço, tendo este um teor alcoólico na ordem dos 30 a 50 % V/V.



Figura 5. Tegão de receção.

Este destilado destina-se ao processo de produção de álcool vínico retificado ou aguardente bagaceira.

Resultante deste processo temos ainda o bagaço desalcoolizado, que é retirado pela parte inferior do desalcoolizador e transportando para a prensa, onde se inicia o processo de prensagem (escorrimento) com o objetivo de remover a maior parte da água existente.

O bagaço desalcoolizado é transportado com o auxílio de tapetes rolantes para o secador rotativo onde se processa a secagem (Figura 6), utilizando ar quente gerado na fornalha. Nesta fase do processo obtém-se o bagaço seco que é enviado para a crivagem e o ar quente húmido é enviado para um sistema de ciclones com o objetivo de retirar partículas de menor dimensão, podendo desta forma ser libertado para a atmosfera.



Figura 6. Secador.

Por fim é feita a crivagem onde se dá a separação da grainha do folhelho, sendo este utilizado com biocombustível para produção de vapor. A grainha é transportada por via pneumática e é posteriormente armazenada num silo. Apresenta-se de seguida, o diagrama de blocos do processo de produção de aguardente bagaceira a partir do bagaço de uva na Ferreira Gomes & Filhos (figura 7).

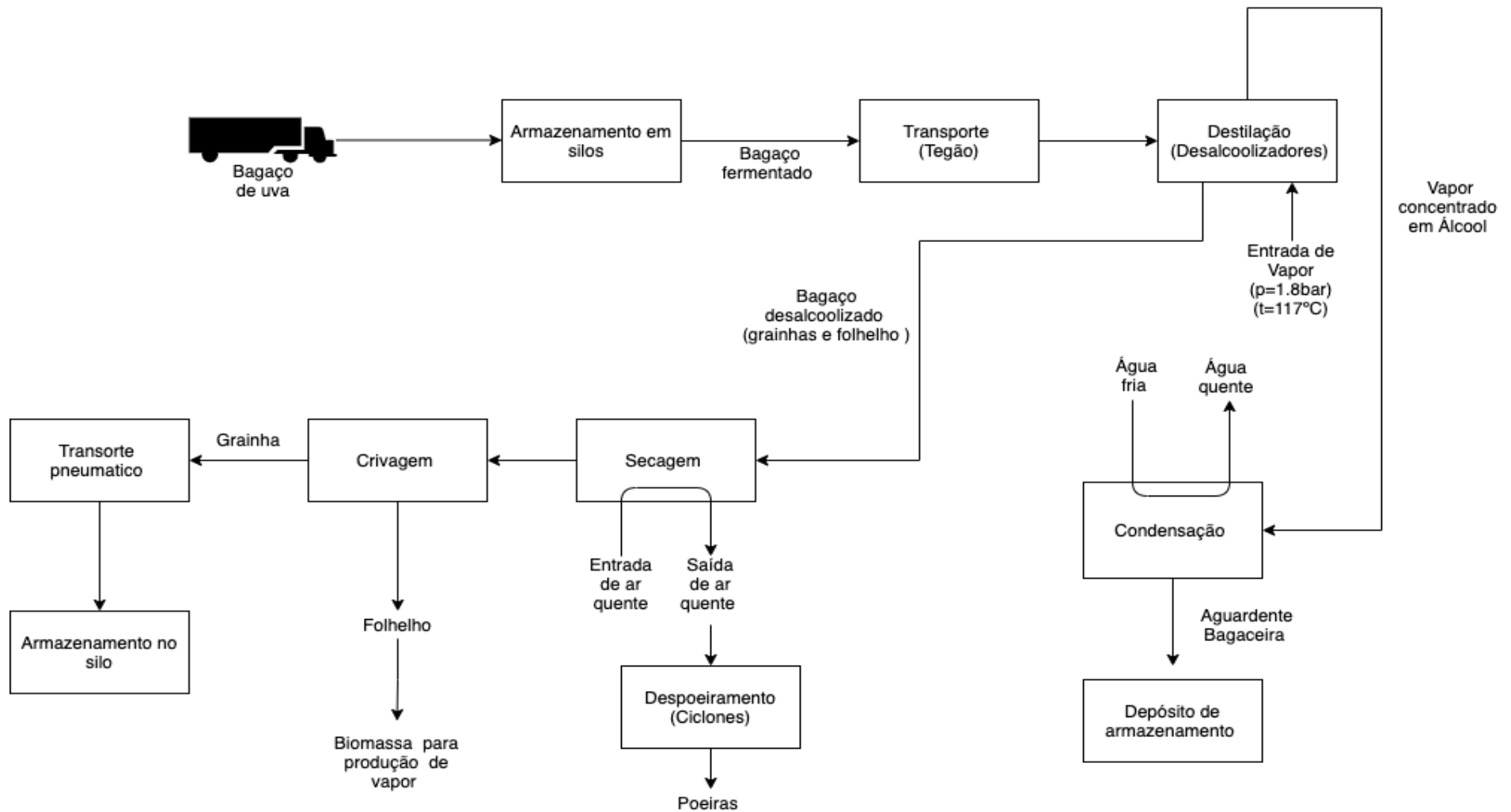


Figura 7. Esquema do processo de produção de aguardente bagaceira a partir do bagaço de uva.

4.3. Produção da aguardente vitícola

Matéria prima: Borra de vinho

O processo de produção inicia-se com a receção da matéria prima de onde são retiradas, amostras de 750 mL da cisterna para análise, deve ser identificada com o número do DA, data da receção e nome do fornecedor. As análises efetuadas, tais como a viscosidade, a análise sensorial e a cromatografia gasosa têm como objetivo verificar se as matérias primas cumprem ou não as especificações pretendidas. Após a realização das análises, se os valores estiverem dentro dos parâmetros estabelecidos pelo laboratório, a matéria prima é descarregada para os depósitos destinados para borra de diferentes graus de qualidade.

Existem quatro depósitos para as matérias primas, com capacidade para 100 m³ cada. A borra é transferida do depósito de armazenamento para a destilaria, iniciando-se assim o processo de destilação, executado por uma coluna de destilação designada por coluna da borra. Na figura 8 podemos observar o funcionamento desta.

O destilado obtido é armazenado em depósitos mediante a sua qualidade. Posteriormente o destilado de melhor qualidade tem como principal destino a certificação com vista à introdução no vinho do Porto. O destilado que não cumpre os requisitos estabelecidos pelo laboratório destina-se à retificação, e pode ser utilizado na produção de álcool, através de uma nova etapa de destilação realizada por três colunas de destilação. Relativamente ao resíduo, produzido na destilação, este segue para um depósito de armazenamento.

Apresenta-se de seguida o diagrama de blocos simplificado do processo de produção da aguardente vitícola na Ferreira Gomes & Filhos (figura 8).

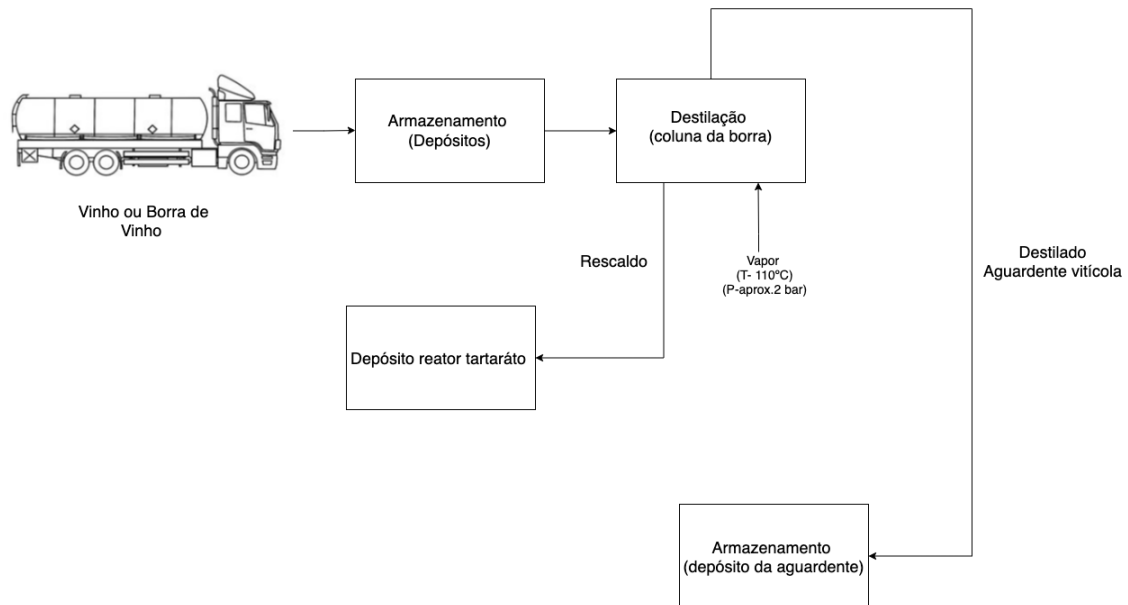


Figura 8. Esquema do processo de produção de aguardente a partir da borra de vinho.

A coluna da borra tem três entradas, sendo que a principal a meio da coluna corresponde à alimentação da borra. A segunda corresponde à entrada do vapor saturado na base, a uma pressão de 2,5 bar e uma temperatura de 138 °C. A última entrada corresponde à recirculação proveniente dos condensadores. Nas correntes de saída da coluna temos um destilado rico em álcool, com um teor alcoólico que ronda os 77% em volume, e a corrente da borra destilada isenta de álcool, denominado por rescaldo. Esta coluna de destilação apresenta quatro condensadores e sensores de temperatura que permitem monitorizar o seu funcionamento. O destilado obtido é designado por aguardente vitícola, é armazenado mediante a sua qualidade. Relativamente ao resíduo produzido, este segue para um depósito de armazenamento e posteriormente poderá ser aproveitado para a produção de tartaratos, pois possui um grande teor tartárico.

4.4. Produção de álcool vínico retificado

A aguardente bagaceira e vitícola de qualidade inferior, destina-se à produção do álcool vínico retificado.

A produção realiza-se através de uma destilação fracionada em contínuo, à pressão atmosférica, utilizando-se três colunas de destilação: a hidrosetelora, a retificadora e a desmetilizadora (figura 9). A utilização de vapor pode ser conseguida através da aplicação de vapor direto ou indireto, sendo apenas aplicado vapor direto na hidrosetelora e vapor indireto nas restantes, através de um ebulidor (um permutador de vapor/líquido) na base da coluna.

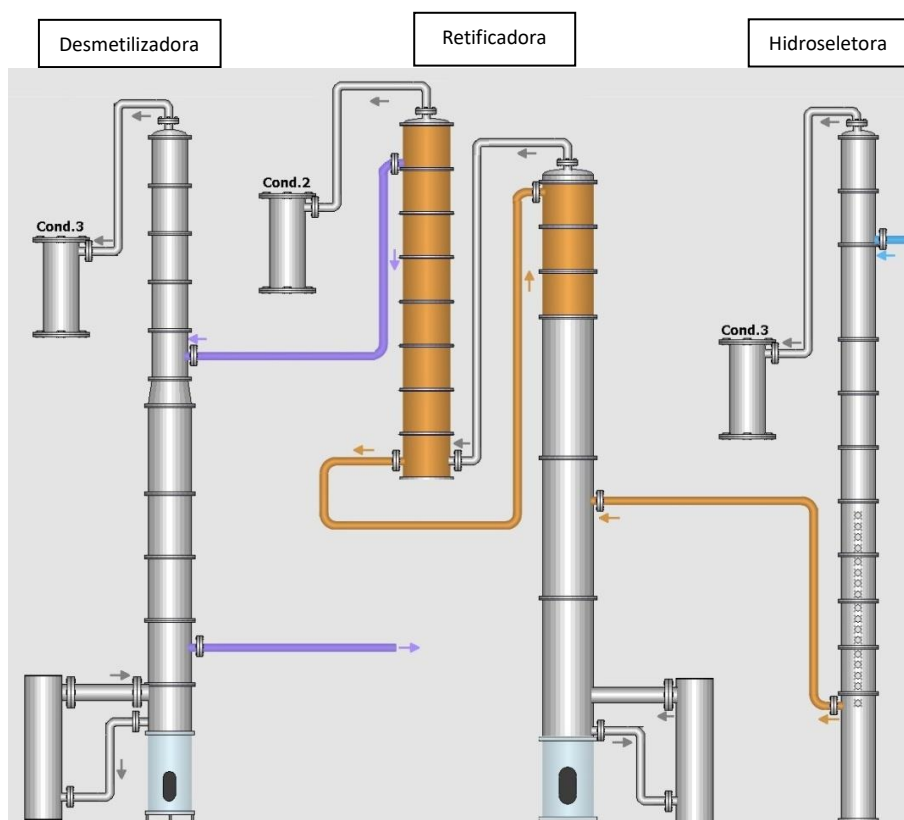


Figura 9. Esquema das três colunas de destilação para produção de álcool.

Os condensadores são tubulares e é utilizada a água como fluído de arrefecimento. A água de arrefecimento circula em circuito aberto entre os condensadores e as torres de refrigeração.

Na hidroseletora, a primeira coluna de destilação dá-se a entrada de vapor direto na coluna a uma pressão de 2,5 bar e à temperatura de 138 °C, caracterizando-se por haver uma entrada de água, três vezes superior à entrada de aguardente, havendo uma diminuição do teor alcoólico, facilitando a separação dos álcoois superiores (2-butanol, propanol, isobutanol, álcool alílico, n-butanol, 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol). Nesta coluna os álcoois mais voláteis (álcoois de cabeças), sobem para o topo da coluna, passam nos condensadores, condensam e voltam a entrar no topo da coluna, por forma a aumentar a concentração das “cabeças” por via da recirculação. Este fluxo é constituído por etanal, acetato de etilo e metanol. As temperaturas de funcionamento são aproximadamente 91 °C na sonda de temperatura da base da coluna e aproximadamente 76 °C no sensor de temperatura do topo da coluna. Estas temperaturas são função do teor alcoólico e da pressão. Os compostos orgânicos menos voláteis presentes na base da coluna da hidroseletora seguem para a próxima coluna de destilação, a retificadora.

A retificadora, a segunda coluna, tem 75 pratos e é a maior coluna do conjunto. Tem como função retificar o álcool, nomeadamente retirar todas as impurezas possíveis e aumentar o grau alcoólico. No meio da coluna de retificação é feita uma picagem (uma purga) para tirar os óleos altos e baixos. A picagem é realizada em pratos de concentrações diferentes, devido aos seus pontos de ebulição. Os óleos têm uma concentração alta de álcoois superiores e apresentam pontos de ebulição mais elevados, acima dos 96 °C. O destilado proveniente da retificadora é a alimentação da coluna desmetilizadora (terceira e última coluna) sendo constituído por metanol (1%) e etanol (99%). A finalidade do processo é obter álcool vínico retificado a 96% de vol. A Ferreira Gomes & Filhos não produz álcool com mais de 96,6%, devido ao ponto de ebulição da mistura azeotrópica binária (etanol-água), que é igual a 78,2 °C, inferior ao do etanol puro, 78,4 °C. A desmetilizadora é a última coluna e o principal objetivo desta como o próprio nome indica é retirar o metanol. Como este é mais volátil que o etanol, volatiliza, condensa nos condensadores e segue para um depósito destinado ao metanol. O etanol sai pela base da desmetilizadora, seguindo para o depósito de produção. Após ser submetido a análise e verificada a sua qualidade este segue para o depósito de armazenamento. Este processo de transferência realiza-se por motivos de controlo de qualidade.

5. Trabalho desenvolvido

No âmbito deste estágio foram caracterizadas, semanalmente, as matérias primas utilizadas, bem como o produto intermédio e o produto final na Ferreira Gomes & Filhos. Esta recebe matérias primas de várias adegas de todo país. Neste trabalho analisaram-se, inúmeras amostras.

5.1. Introdução às análises realizadas no controlo de qualidade

No laboratório da destilaria Ferreira Gomes & Filhos faz-se o controlo de qualidade, para poder controlar quer a qualidade das matérias primas que dão entrada na mesma, quer a do produto final obtido.

O laboratório não é certificado, mas tem por objetivo a realização de todas as análises necessárias dos subprodutos vitícolas que dão entrada na destilaria, permitindo assim, detetar qualquer parâmetro que possa prejudicar a qualidade dos produtos finais. Efetua-se um controlo rigoroso sobre todas as matérias primas: o bagaço de uva, a borra de vinho e o vinho de qualidade inferior. O produto final, o álcool vínico retificado, está sujeito a apertadas medidas de controlo, sendo assim, fulcral fazer diariamente várias análises ao mesmo. Em seguida serão apresentados alguns exemplos de cada análise realizada.

O laboratório encontra-se equipado com três destiladores de destilação simples e um destilador de vapor, para a determinação do teor alcoólico dos bagaços tanto no de uva, como no desalcooolizado e da borra de vinho; um ebuliómetro, para determinar o teor alcoólico do vinho; um aparelho para verificar a acidez do vinho e dois cromatógrafos. A cromatografia gasosa foi a técnica realizada em laboratório com maior relevância, pois esta permite quantificar os componentes presentes no álcool vínico ou na aguardente, contribuindo para um controlo de qualidade eficaz e rigoroso. Esta técnica tem múltiplas aplicações na separação de compostos voláteis, sendo também um instrumento essencial da maioria dos laboratórios de ensino, de laboratórios industriais e de investigação. Esta apresenta algumas vantagens relativamente aos outros tipos de cromatografia, nomeadamente, uma elevada eficiência, grande seletividade e velocidade de varrimento, manutenção simples, utilização de quantidades de amostra muito pequenas e permite efetuar facilmente análises

quantitativas. A cromatografia gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas por interação dos seus componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel (gás de arraste: Hidrogénio, Azoto, Hélio ou Árgon), (Canada, 2010). O cromatógrafo gasoso presente na destilaria Ferreira Gomes & Filhos Lda, é de detetor de ionização de chama (FID9), e tem como gás de arraste o azoto.

5.1.1. Análises visual e olfativa

A análise sensorial é um dos métodos de controlo de qualidade pelo qual, através dos sentidos humanos, se afere a qualidade do produto (Tesfaye *et al*, 2009). Na Ferreira Gomes & Filhos são utilizados métodos olfativos e visuais. Para qualquer matéria prima recebida, avaliam-se a cor e o odor.

5.1.2. Determinação do teor alcoólico por densimetria

Para a verificação do grau alcoólico procede-se à utilização de um densímetro digital. Este equipamento vem substituir o alcoolómetro tradicional da determinação do grau alcoólico, o qual demorava mais tempo e poderia levar a um maior erro. O densímetro eletrónico determina a densidade e temperatura corrigindo a densidade com a temperatura determinada.

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Determinação do teor alcoólico por densimetria, 2019) - Inicialmente mergulha-se o tubo medidor na amostra para sucção da mesma pressionando o acionador, e segundos depois obtemos o grau alcoólico. Este método é muito vantajoso devido à rapidez na obtenção do grau, porém apresenta algumas desvantagens, entre as quais: uma gama de temperaturas aceitáveis para a medição; a amostra deverá ser incolor para uma leitura do grau correta; a presença de bolhas de ar ou impurezas é uma das maiores desvantagens deste equipamento.

Devido à existência destas desvantagens no aparelho deve-se ter alguns cuidados, tais como: Semanalmente, deve determinar-se a exatidão do equipamento através da determinação da densidade de uma amostra padrão: água desionizada e antes de proceder à análise deve-se

assegurar que as amostras previstas para ensaio são suficientemente fluidas para permitir a aspiração. Na seguinte tabela (tabela 3) pode-se ver as diferenças existentes entre o densímetro digital e o alcoómetro.

Tabela 3. Tabela Densímetro Digital VS Alcoómetro (método tradicional).

	Densímetro Digital	Alcoómetro
Tempo	Aprox. 5s	Aprox. 3min
Quantidade (na Proveta)	25 mL	250 mL
Equipamento/Material	Proveta e densímetro	Proveta, alcoómetro e Termómetro
Aferição/Calibração	Semanalmente	Não necessita

Nas figuras seguintes (figura 10 e figura 11) apresentam-se os equipamentos utilizados nestas determinações.



Figura 10. Alcoómetro.



Figura 11. Densímetro Digital.

5.1.3. Análise Cromatográfica

Esta análise é feita recorrendo à técnica analítica - cromatografia gasosa. O processo de separação de uma mistura de componentes com base na sua diferença de coeficientes de partição entre duas fases, denomina-se por cromatografia. Esta consiste num sistema constituído por uma fase móvel (um fluído) e outra fase estacionária (sólida ou líquida aderente a um suporte sólido poroso), a área de contacto entre as fases apresenta uma superfície extensa que permanece imóvel ao longo de todo o processo (Burrows, 2006; Gonçalves, 1996).

A cromatografia gasosa foi inicialmente desenvolvida por Martin e Synge em 1941. Este tipo de cromatografia é atualmente a técnica utilizada na separação de compostos voláteis, sendo que apresenta algumas vantagens comparativamente com outros tipos de cromatografia, tais como possuir uma elevada eficiência, grande seletividade e velocidade de varrimento, uma manipulação simples, a necessidade de quantidades amostrais pequenas e a capacidade de efetuar análises quantitativas muito facilmente. Este tipo de cromatografia apresenta, no entanto, algumas limitações sendo que a principal é a exigência de amostras voláteis e termicamente estáveis (ponto de ebulição inferior à temperatura de operação). Quando os parâmetros de volatilidade não cumprem os requisitos da técnica, realiza-se uma derivatização química da substância a analisar, obtendo assim espécies mais voláteis facilmente analisadas. Pode-se ainda utilizar a pirólise para reduzir as dimensões das moléculas. Estas análises são realizadas em coluna onde um gás inerte (hidrogénio, azoto, hélio ou argon) é o efluente relativo à amostra e à fase estacionária, sendo que o estado físico desta origina dois tipos de cromatografia gasosa: gás-líquido (CGL) ou gás-sólido (CGS). Para a cromatografia gás-líquido existem dois tipos de colunas: capilares e empacotadas. As capilares são pequenos tubos com diâmetros compreendidos entre 0,25 e 0,50 mm e comprimentos de 30 a 300 m revestidas na parede interior por uma camada muito fina da fase líquida. Nas colunas capilares a eficiência é superior à das empacotadas, sendo necessárias temperaturas inferiores e menor tempo de residência para obter melhores separações. As colunas empacotadas são as mais comuns e são constituídas por um tubo de vidro ou metal, com cerca de 2 a 9 mm de diâmetro e com um comprimento de 120 a 150 cm (Burrows, 2006; Gonçalves, 1996).

Na Ferreira Gomes & Filhos utiliza-se a cromatografia gasosa para avaliar a qualidade/composição das matérias primas e dos produtos acabados. Utilizam-se amostras com um volume de injeção de 0.3 μL num cromatógrafo PerkinElmer com Autosampler (figura 12) com uma coluna capilar utilizando vários tempos de corrida tais como cerca de 8 minutos, 15 minutos e 50 minutos e uma temperatura de 35°C, durante a corrida pode atingir os 85°C.



Figura 12. Cromatógrafo.

5.1.3.1. Grau de pureza

Nas figuras 13, 14 e 15 são apresentados os cromatogramas obtidos na análise de um álcool vínico retificado, uma aguardente vínica que não cumpre parâmetros e uma de uma aguardente vínica que cumpre os parâmetros qualitativos. Esta análise permite quantificar os componentes presentes no álcool vínico ou na aguardente, contribuindo para um controlo de qualidade eficaz e rigoroso.

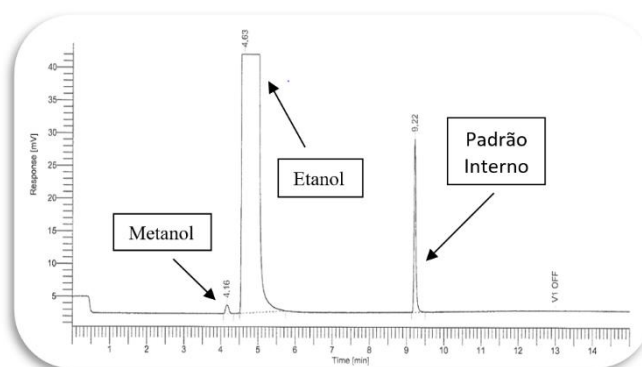


Figura 13. Cromatograma de um álcool vínico retificado.

Analisando a figura 13 verifica-se que se trata de um álcool vínico retificado, pois os únicos compostos químicos identificados no cromatograma são o metanol e o etanol com um tempo de retenção de 4,16 minutos e 4,63 minutos respetivamente. O pico com o tempo de retenção 9,22 minutos é o padrão interno. A concentração do metanol presente nesta amostra é de 9,84 g/hL e o limite legal é 30 g/hL.

Analisando a figura 14 verifica-se que se trata de uma aguardente vínica de qualidade inferior, pois apresenta várias concentrações fora dos limites aceites, para uma aguardente vínica.

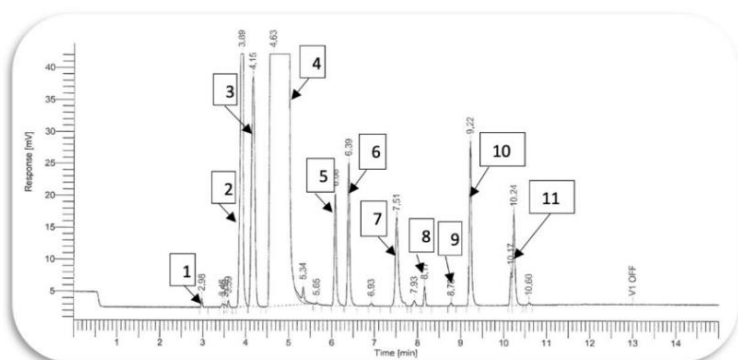


Figura 14. Cromatograma de uma aguardente vínica de qualidade inferior.

Legenda:

1. Etanal (6,5 g/hL)
2. Acetato de etilo (472 g/hL)
3. Metanol (136 g/hL)
4. Etanol
5. 2-Butanol (37 g/hL)
6. Propanol (57 g/hL)
7. Isobutanol (42 g/hL)
8. Álcool Alílico (16 g/hL)
9. n-Butanol (1,5 g/hL)
10. Padrão Interno
11. Álcoois isoamílicos (76,12 g/hL)

São evidentes as diferenças existentes entre o cromatograma (figura 14) de uma aguardente vínica de qualidade inferior e o cromatograma de uma aguardente vínica de qualidade superior (figura 15). Muito facilmente se conclui que a amostra da aguardente vínica de qualidade superior apresenta um grau de pureza muito superior, como era esperado, uma vez que esta apresenta várias concentrações e todos correspondem aos limites aceites.

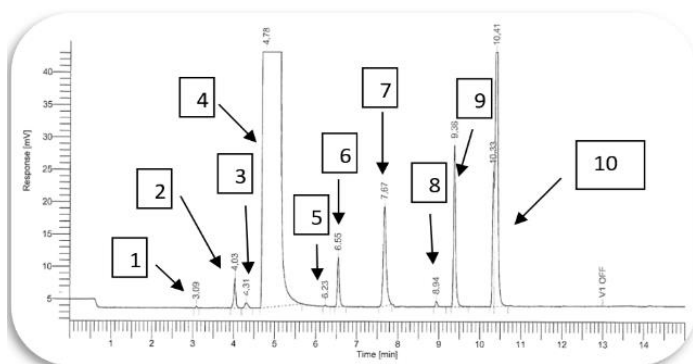


Figura 15. Cromatograma de uma aguardente vínica de qualidade superior.

Legenda:

1. Etanal (9 g/hL)
2. Acetato de etilo (90 g/hL)
3. Metanol (95 g/hL)
4. Etanol
5. 2-Butanol (1,5 g/hL)
6. Propanol (35 g/hL)
7. Isobutanol (42 g/hL)
8. n-Butanol (0,8 g/hL)
9. Padrão Interno
10. Álcoois isoamílicos (210 g/hL)

5.1.4. Humidade residual

Método (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: determinação da humidade residual, 2019) - Tem como objetivo determinar o teor de água existente na grainha. Inicialmente recolhe-se uma amostra da grainha à saída do crivo, figura 16, de seguida procede-se à trituração da amostra recolhida com o auxílio de uma trituradora, coloca-se aproximadamente cerca de quatro gramas da amostra triturada numa balança com uma pequena estufa (figura 17), esta tem a função de remover toda a humidade presente na grainha, assim sendo, obtém-se a humidade residual a peso constante expressa em percentagem.



Figura 16. Crivo.



Figura 17. Estufa.

A humidade na grainha é um fator determinante, uma vez que esta vai ser comercializada para a produção de óleos, tendo de respeitar múltiplos critérios impostos pelo cliente. O critério com maior relevância é a humidade, tendo esta que se manter com valores entre os 8,5 a 10,5 % para uma extração de óleos mais eficaz.

5.1.5. Determinação do teor alcoólico em volume por ebulliometria

Entende-se por teor alcoólico em volume (ou grau alcoólico volumétrico) de um vinho o volume em cm^3 de etanol contido em 100 cm^3 desse vinho, sendo estes dois volumes medidos à temperatura de 20°C .

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Procedimento de determinação do teor alcoólico por ebulliometria, 2019) - Determina-se o teor alcoólico do vinho através de um aparelho próprio designado por ebuliómetro (figura18), com base na temperatura da ebulição da água calibra-se o aparelho e regista-se a temperatura obtida. De seguida, coloca-se a amostra do vinho no aparelho até ao volume indicado por um tracejado branco não esquecer que o termómetro tem de ficar submergido no vinho. Este chegando ao ponto de ebulição e após a estabilização da temperatura no termómetro faz-se a leitura desse valor para determinar o seu grau alcoólico com o disco ebulliométrico (Figura 19).



Figura 18. Ebuliómetro.

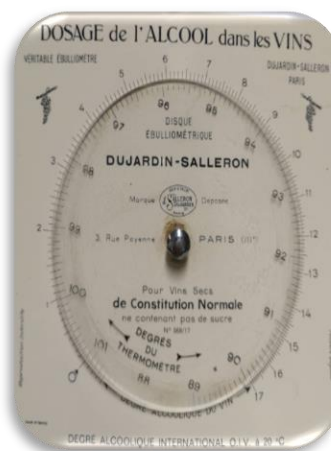


Figura 19. Disco para Ebulliometria.

5.1.6. Determinação da acidez volátil

Este método baseia-se na separação dos ácidos voláteis, por arrastamento com vapor de água e com prévia acidificação da amostra de vinho, com posterior titulação acidimétrica do destilado. Esta análise é fundamental para a determinação da acidez no vinho.

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Procedimento de determinação da acidez volátil, 2019) - Para a obtenção do destilado procede-se a uma destilação, coloca-se num balão de Erlenmeyer aproximadamente cerca de 300 mL de água destilada, liga-se o aparelho (Figura 20) e a água para refrigerar, em seguida junta-se o tubo de destilação ao balão com 10 mL da amostra do vinho e coloca-se um Erlenmeyer de 250 mL na parte inferior do aparelho. Aguarda-se que a água destilada entre em ebulição e tapam-se todos os orifícios de entrada de ar, após obtermos 100 mL do destilado, desliga-se o aquecimento, fecha-se a água de refrigeração e destapam-se os orifícios do tubo de destilação.

Por fim realiza-se uma titulação, onde os ácidos presentes na amostra são neutralizados pela adição de uma base forte (NaOH 0,1N). O ponto em que as quantidades de ácido e base são equivalentes é denominado ponto de equivalência e pode ser determinado pela mudança de coloração da solução, quando na presença de uma solução indicadora universal fenolftaleína.

Por último, vê-se numa tabela qual o valor de acidez total do vinho em ácido acético que vai corresponder ao volume de titulante (NaOH 0,1N) gasto.



Figura 20. Equipamento para a determinação da acidez volátil.

5.1.7. Determinação da acidez total do álcool

De acordo com o regulamento CE 110/2008 o álcool não pode ter mais do 1,5 g/hL de acidez total em ácido acético.

A acidez total, expressa em ácido acético, é determinada pelo método abaixo especificado. Este inicia-se pela desgaseificação, sendo a amostra titulada com a ajuda de uma solução padrão de soda. Os reagentes utilizados nesta determinação são: a solução de hidróxido de sódio (0,01N), a solução de carmim de índigo (A) e o vermelho fenol (B).

Para a preparação do reagente carmim de índigo pesa-se 0,2 g do mesmo, posteriormente dissolve-se em 40 mL de água, completando com etanol até perfazer 100 g. Quanto ao reagente vermelho de fenol, pesa-se 0,2 g deste e dissolve-se em 6 mL de solução de hidróxido de sódio diluindo com água num balão aferido de 100 mL até ao traço de referência.

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Determinação da acidez total do álcool, 2019)
- Pipetar 100 mL de amostra para um balão de fundo redondo de 250 mL, juntando alguns reguladores de ebulição e aquecer rapidamente sobre refluxo, até à ebulição.

Posteriormente adicionar à solução quente uma gota da solução carmim de índigo e uma gota da solução vermelho fenol, proceder à titulação imediata com uma solução de hidróxido de sódio até se observar a primeira mudança de cor, de amarelo esverdeado para carmim. Na figura 21 apresenta-se a montagem experimental.



Figura 21. Determinação da acidez do álcool.

Expressão dos resultados

Fórmula e método de cálculo

A acidez total expressa em gramas de ácido acético por hL de etanol a 100% volume, é dada pela fórmula:

$$\frac{V \cdot 60}{T}$$

Na qual:

V= Volume (em mL) de solução de soda necessária para neutralização.

T= teor alcoólico volumétrico da amostra, determinado pelo método número 1.

5.1.8. Determinação de cobre em Aguardente

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Determinação de cobre em aguardente, 2019)

- Utilizamos um aparelho chamado de medidor de ião específico (HANNA instruments HI 93702 Copper High Range ISM), coloca-se 10 mL da amostra a analisar no aparelho e coloca-se no zero. Em seguida tira-se o frasco com a amostra e adiciona-se uma saqueta que contém um pó reagente (figura 22), que pode desenvolver uma mudança de cor.



Figura 22. Esquema do procedimento.



Figura 23. Aparelho medidor de ião específico.

O aparelho (figura 23) lê esta mudança de cor com uma fotocélula de silício. Esta alteração de coloração significa que na sua composição a aguardente tem a presença do ião cobre. Assim se determina a concentração do ião cobre na aguardente. O valor limite numa aguardente é $\leq 1 \text{ mg/dm}^3$. Esta análise é feita para verificar a quantidade de cobre existente na aguardente, devido a algumas colunas de destilação conterem cobre na sua constituição.

5.1.9. Extrato seco

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Extrato seco, 2019) - Prepara-se um banho maria, deixa-se que este entre em ebulição, enquanto isso prepara-se 25 mL da amostra da aguardente a analisar num cadinho e coloca-se no banho, já pré-aquecido. Durante a ebulição a maioria dos componentes da aguardente vão evaporar, e no final pode-se observar se o cadinho ficou límpido ou se contém alguma alteração de cor, ou seja, esta análise é feita com o objetivo de certificar uma aguardente, para tal tem de apresentar uma cor límpida no fim da análise, caso contrário se apresentar alguma sujidade no seu interior, a aguardente não é aprovada. Na figura 24 podemos observar ambos os exemplos.



Figura 24. Cadinho com sujidade e cadinho límpido.

5.1.10. Determinação da acidez em Aguardente

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Determinação da acidez em aguardente, 2019)

- Esta técnica laboratorial consiste na realização de uma titulação colorimétrica à aguardente. Primeiramente coloca-se cerca de 50 mL da amostra da aguardente a analisar num balão de Erlenmeyer, de seguida coloca-se 5 gotas do indicador fenolftaleína. Por fim, titula-se a solução com hidróxido de sódio (0,1 N) e observa-se o volume gasto.

Através do uso da seguinte expressão calcula-se acidez:

$$V_{\text{gasto NaOH}} (\text{cm}^3) \times 1200 \div \text{Grau} = \text{Acidez g/hL}_{\text{a.a}}$$

A acidez total de uma aguardente é expressa em gramas de ácido acético por hectolitro de álcool absoluto.

A acidez total de uma aguardente não pode exceder 300 mg de ácido acético por dm^3 de álcool a 100 % vol.

5.1.11. Controlo do teor alcoólico do bagaço desalcoolizado

Método – (Destilaria Ferreira Gomes e Filhos: Controlo do teor alcoólico do bagaço desalcoolizado, 2019) - Este controlo foi realizado diariamente, à saída dos desalcoolizadores é recolhida uma amostra deste bagaço desalcoolizado para apurar se este tem algum teor alcoólico ainda presente. No laboratório, procede-se à destilação deste e, caso o bagaço desalcoolizado contenha algum teor alcoólico, é necessário verificar se a temperatura dos desalcoolizadores estão no intervalo de temperaturas de funcionamento estabelecidas (tabela 4), ou modificar o tempo de retenção do bagaço dentro do desalcoolizador.

Na seguinte tabela estão representadas algumas análises realizadas ao bagaço desalcoolizado.

Tabela 4. Resultados da determinação do teor alcoólico do bagaço desalcooolizado por destilação laboratorial.

Data	Desalcooolizador I			Desalcooolizador II		
	Temperatura (°C) *	% vol.álcool	rpm	Temperatura (°C) *	% vol.álcool	rpm
30/04/19	99,4	0	1337	107,1	0	1453
03/05/19	99,2	0	1340	106,8	0	1448
07/05/19	98,4	0	1359	104,3	0	1444
09/05/19	99,3	0	1349	107,7	0	1444
14/05/19	99,4	0	1347	109,4	0	1445
15/05/19	99,0	0	1349	105,8	0	1448
16/05/19	99,8	0	1350	109,2	0	1451
21/05/19	99,8	0	1269	113,3	0	1641
23/05/19	99,4	0	1357	113,5	0	1687
28/05/19	99,6	0	1354	114,0	0	1445
29/05/19	97,7	0,7	1356	115,5	0,4	1975
30/05/19	98,5	0	1356	108,7	0	1446
31/05/19	98,8	0	1357	109,3	0	1446
04/06/19	100,3	0	1353	109,7	0	1470
05/06/19	99,1	3,0	1355	109,3	0	1464
06/06/19	99,5	0	1318	110,2	0	1594
11/06/19	99,2	0	1346	110,2	0	1604
12/06/19	99,2	0	1451	109,2	0	1700

6. Carbamato de Etilo

Também conhecido por uretano, o Carbamato de etilo ($C_3H_7NO_2$) é um éster do ácido carbâmico (CH_3NO_2) que ocorre naturalmente em produtos fermentados, como por exemplo no vinho. A formação do CE varia consoante a natureza do alimento e a composição da matéria prima. Segundo as pesquisas feitas por Muller e Fugelsang (1996) as principais causas da formação do CE em vinhos são a ureia, a arginina e a citrulina. Para estes autores a formação de CE dá-se principalmente quando a ureia reage com álcool etílico.

Para combater a formação de CE estão a ser impostas algumas mudanças no cultivo da uva, visto existir uma forte relação entre vinhas com uma intensa fertilização e os níveis de CE, dado que os fertilizantes utilizados aumentam os níveis de arginina que levam ao aumento da ureia que desencadeia o CE.

Várias pesquisas realizadas por Field e Lang (1988) e de Tegmo-Larsson e Spittler (1990) apontam para que a luz, a temperatura e o pH contribuam para a formação de CE.

Alguns estudos realizados em vinhos e aguardentes de frutas fermentadas indicam a possibilidade de uma diminuição do CE, caso tenhamos em consideração alguns fatores tais como, a qualidade do fermento, condições de fermentação, e ajustando o pH da massa fermentativa com sulfato de cobre.

Foram utilizadas diferentes condições de pH, temperatura e tempo para uma redução de ureia. Concluiu-se que existiu uma redução da formação de CE nesses produtos (Barcelos, 2006).

Por todo o mundo as bebidas fermentadas têm uma grande procura para consumo, estas contêm diferentes nutrientes, porém processos de fermentação idênticos. Devido aos processos de fermentação, produtos tóxicos incluindo o CE podem surgir devido a reações colaterais e metabolismo.

De acordo com estudos epidemiológicos, as bebidas alcoólicas fermentadas podem causar tumores malignos (na pele, fígado, glândula mamária e nos tecidos linfáticos), sendo o etanol classificado como “cancerígeno para humanos” pelo IARC (International Agency for Research on Cancer).

A carcinogenicidade de CE foi investigada em várias espécies, tais como os ratos, os hamsters e os macacos.

Após a descoberta de um teor alto de CE em bebidas alcoólicas fermentadas importadas, levou á intensificação do estudo da mesma.

A partir de alguns estudos recentes podemos concluir que a cromatografia gasosa/espectroscopia de massa é o método mais fiável na quantificação do CE, pois este método foi referenciado pela Comissão Europeia (Jiao e col., 2014).

A espectrometria de massa é considerada uma das técnicas analíticas mais completa na atualidade. Através da ionização dos átomos ou moléculas de uma determinada amostra, consegue medir com grande precisão massas moleculares dos compostos presentes na mesma, havendo uma separação de acordo com a sua razão massa carga (m/z) (figura 25).

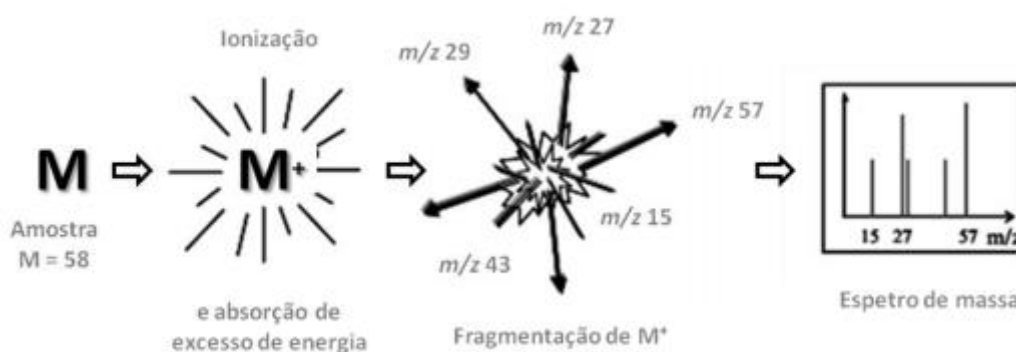


Figura 25. Princípio básico da análise por MS (Alves, 2014).

O sistema de introdução da amostra, a fonte de ionização, o analisador de massa, o detetor e o sistema de aquisição de dados são os cinco componentes que constituem um espectro de massa.

Na Ferreira Gomes & Filhos utiliza-se um PerkinElmer Clarus® 680 GC/MS (figura 26) para a separação do CE e o seu padrão interno (Carbamato de butil) com um detetor PerkinElmer Clarus SQ 8 T MS controlado por Turbo Mass version 6.1.2.2024.



Figura 26. Cromatografo PerkinElmer Clarus® 680 GC/MS.

Os dados da corrida que obtemos no GC/MS fornecem-nos espectros pesquisáveis na base de dados do aparelho (Figura 29) para a confirmação dos iões, a energia de ionização para validar os resultados é de 70 eV dado que esta aumenta a probabilidade de ionização para a maioria dos compostos orgânicos e a biblioteca utilizada é, The Nist Mass Spectral Search Program version 2.3,2017.

São descritos nas tabelas seguintes o método GC (Tabela 5) e os parâmetros do método MS (tabela 6) usados para o estudo.

Tabela 5. Parâmetros do método GC.

Cromatógrafo Gasoso	Clarus 580 GC
Coluna	Restek, Stabilwax®-MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm)
Tipo de injetor	Split Splitless
Volume injeção	2 µL
Injetor	2 mm d.i. vidro
Temperatura do injetor	180 °C
Tempo de corrida	46,67 minutos
Gás Arraste	Hélio

Tabela 6. Parâmetro do método MS.

Massa Espectrómetro	Clarus SQ 8 S MS
Temperatura da linha de entrada	200 °C
Temperatura da fonte	150 °C
Energia de ionização	70 eV

Nas figuras 27 e 28 são apresentados cromatogramas obtidos na análise ao CE. Como já referido esta análise permite quantificar o CE presente na aguardente, contribuindo para um controlo de qualidade eficaz e rigoroso, uma vez que na Ferreira Gomes & Filhos para certificarmos uma aguardente, esta tem de respeitar o limite ($\leq 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) imposto pelo IVDP.

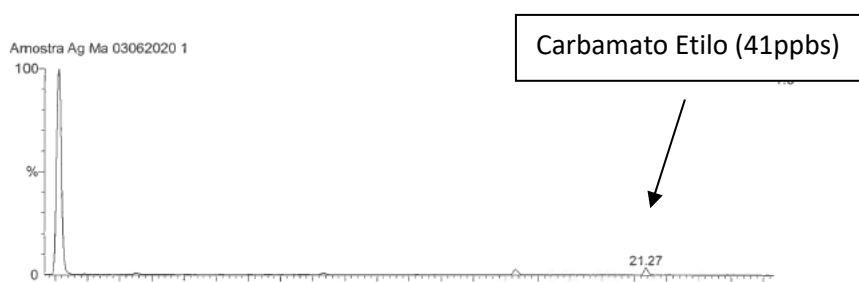


Figura 27. Cromatograma de uma aguardente com baixa teor de CE.

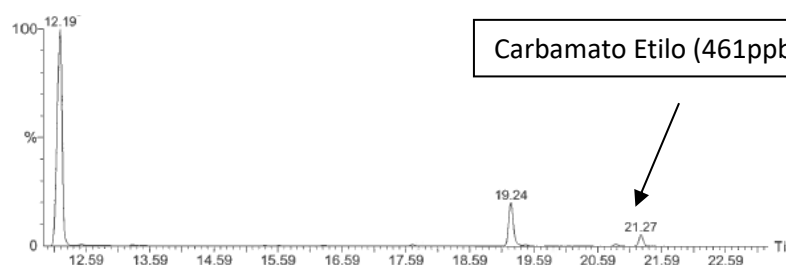


Figura 28. Cromatograma de uma aguardente com alto teor de CE.

A base de dados do aparelho tem como principal objetivo a confirmação dos iões existentes na amostra, após a realização da cromatografia obtemos o espectro com os diferentes tempos de retenção e como método de confirmação utilizamos a base de dados para confirmar os mesmos, e como ilustrado na figura 29 a probabilidade de o tempo de retenção corresponder ao carbamato de etilo é 86,5%.

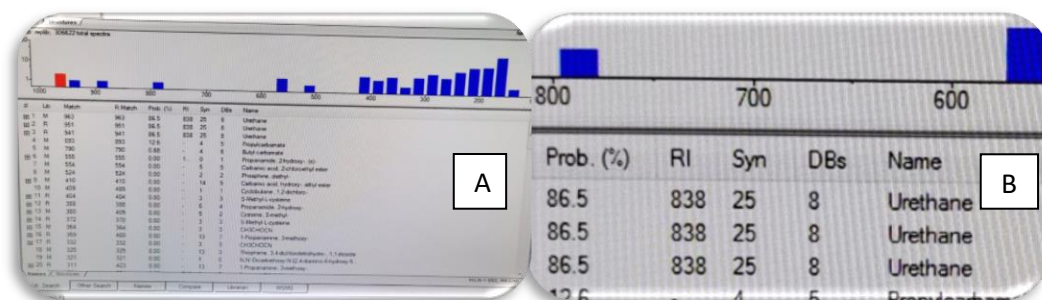


Figura 29. A- Ilustração da base de dados e B- Ampliação da ilustração da base de dados.

7. Conclusão

Este estágio foi muito importante quer do ponto de vista pessoal quer do ponto de vista académico, completando a formação adquirida no Instituto Politécnico de Tomar e proporcionando um contacto com a realidade industrial e com técnicas analíticas aplicadas no controlo de qualidade de matérias primas, produto intermédio e produto final, especialmente, no setor Vitivinícola.

Importa também referir que um dos principais objetivos propostos para este estágio era adquirir conhecimento e experiência na parte laboratorial, na Ferreira Gomes & Filhos, esta permitiu-me um vasto conhecimento nas seguintes técnicas laboratoriais: determinação do teor alcoólico por densimetria, humidade residual, determinação do teor alcoólico em volume por ebulliometria, determinação da acidez volátil, determinação da acidez total do álcool, determinação de cobre em aguardente, extrato seco e determinação da acidez em aguardente.

Ainda durante este estágio foram analisadas algumas aguardentes para quantificar o carbamato de etilo através do GC/MS.

O trabalho realizado facultou-me uma aprendizagem acerca da gestão/receção das matérias primas e permitiu-me, através das técnicas utilizadas, tirar conclusões relativamente à importância de alguns parâmetros na qualidade destas.

Durante o estágio também foi possível perceber a relevância do controlo de qualidade aplicado às matérias e a influência que estas têm na otimização de um processo industrial. Foi igualmente importante compreender que as análises de receção da borra de vinho devem ser realizadas num espaço de tempo muito curto para permitirem obter resultados imediatos de modo a aferir o depósito destino, se é de qualidade superior ou inferior. Foi ainda importante compreender a importância do controlo de qualidade durante o processo e do produto final.

Foi possível verificar que as matérias primas de qualidade inferior, uma vez que não cumprem os limites aceitáveis, para a produção de aguardente certificada, têm como destino a produção de álcool vínico retificado.

Referências Bibliográficas

Alves, S.I.C. (2014). *Validação de um método analítico para identificação de ácidos gordos voláteis em águas intersticiais de sedimentos marinhos por SPME-GC-MS*. Dissertação para obtenção do grau de mestre de Química. Lisboa: Universidade de Lisboa.

Barcelos, L.V.F. (2006). *Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes aguardentes produzidas em minas gerais*. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em Ciências dos Alimentos. Minas Gerais Brasil: Universidade Federal de Lavras.

Brito, A.C.F. & Pontes, D.L. (s.d). *A Evolução da Indústria Química*. retirado em 28 de maio de 2019 de <http://docente.ifrn.edu.br/albinonunes/disciplinas/quimica-experimental/industria-quimica-1>

Burrows, H.D. & Pereira, M.M. (2006). *Química-Síntese e Estrutura uma Abordagem Prática*; Ed. Escolar Editora, Lisboa.

Canada, M.I.J. (2010). *Destilação dos Subprodutos Provenientes da Vinificação*. Tese de mestrado em Tecnologia Química. Tomar: Instituto Politécnico de Tomar.

Jiao, Z., Dong Y. & Chen, Q. (2014). *Ethyl Carbamate in Fermented Beverages: Presence, Analytical Chemistry, Formation Mechanism, and Mitigation Proposals. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, vol 13, 611-623 p.*

Ferreira Gomes & Filhos. (2019). História. retirado em 03 de abril de 2019 de <http://www.azeitesetemontes.pt/>

Field, K.J.; Lang, C.M. (1988). *Hazards of urethane (ethyl carbamate): a review of the literature*. Lab. Animal, Huntingdon, v.22, n.3, p.255-262.

Goncalves, M.L.S.S. (1996). *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*. 3ª Edição. Cap 11. Lisboa: Gulbenkian.

Kiriyama, N. (2010). *Trade and Innovation: Report on the Chemicals Setor*, OECD Publishing France.

Morgan, N. (1994). *Chemistry in Action*. Cap 2 e 3. Lauren Bourque. Oxford.

Muller, C.J.; Fugelsang, K.C. (1996). *3a. 6a-dimethylglycoluril, the product of the interaction of urea and diacetyl, as a source of post-bottling ethyl carbamate in wines*. *Viticulture and Enology Research Center*.

Oliveira, R.M.C (2011). *Valorização do Bagaço de uva: Avaliação da Potencialidade de Produção de Biogás*. Dissertação para obtenção do grau de mestre em Bioquímica. Covilhã: Universidade da Beira Interior.

Regulamento (CE) n.º 1493/1999 do Conselho – Jornal Oficial das Comunidades Europeias (PT) L179 – 14.7.1999, pp. 1-84.

Regulamento (CE) n.º 110/2008 do Conselho – Jornal Oficial da União Europeia (PT) L39/16 – 13.2.2008, pp. 1-39.

Silva, M. L. R. (2003). Caracterização dos subprodutos da vinificação. ESAV Viseu.

Sousa, A.M. & Matos, J.A. & Beltran, L. (2016). Processo de destilação. Trabalho apresentado para avaliação do rendimento escolar da disciplina operações unitárias do curso de tecnologia de alimentos, do Campus Campo Mourão, da UTFPR.

Tegmo-Larsson, I.M.; Spittler, T.D. (1990). *Temperature and light effects on ethyl carbamate formation in wine during storage*. *Journal Food Science*, v.55, n.4, p.1166-1167/1169.

Tesfaye, W. & Morales, M.L. & García-Parrilla, M.C. & Troncoso, A.M. (2009). *Improvement of Wine Vinegar Elaboration and Quality Analysis Instrumental and Human Sensory Evaluation*. vol. 25. 142-156 p. Food Reviews International.

ANEXOS

Anexo 1

Protocolo para determinação da acidez

8.4.2003

PT

Jornal Oficial da União Europeia

L 90/21

Método n.º 6: determinação da acidez total

1. OBJECTIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO
O método permite determinar a acidez total do álcool neutro, expressa em ácido acético.
2. DEFINIÇÃO
A acidez total, expressa em ácido acético, é determinada pelo método especificado.
3. PRINCÍPIO
Após degaseificação, a amostra é titulada com a ajuda de uma solução padrão de soda e a acidez é expressa em ácido acético.
4. REAGENTES
 - 4.1. Soluções de hidróxido de sódio a 0,01 mol/l e 0,1 mol/l, guardadas de modo a reduzir ao mínimo o contacto com o ar.
 - 4.2. Solução de carmin de índigo (A)
 - Pesar 0,2 g de carmin de índigo;
 - dissolver em 40 ml de água, completando com etanol até perfazer 100 g.Solução de vermelho de fenol (B)
 - Pesar 0,2 g de vermelho de fenol;
 - dissolver em 6 ml de solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol/l, diluindo com água num balão aferido de 100 ml até ao traço de referência.
5. EQUIPAMENTO
 - 5.1. Bureta ou titulador automático.
 - 5.2. Pipeta de 100 ml.
 - 5.3. Balão de fundo redondo de 250 ml com rolha esmerilhada.
 - 5.4. Condensador de refluxo com esmerilhado.
6. MODO OPERATÓRIO
 - Pipetar 100 ml de amostra para um balão de fundo redondo de 250 ml;
 - juntar alguns reguladores de ebulição e aquecer rapidamente, sob refluxo, até à ebulição.
 - adicionar à solução quente uma gota da solução A e uma gota da solução B,
 - titular imediatamente com uma solução de hidróxido de sódio a 0,01 mol/l, até se observar a primeira mudança de cor, de amarelo-esverdeado para violeta.
7. EXPRESSÃO DOS RESULTADOS
 - 7.1. Fórmula e método de cálculo
A acidez total, expressa em gramas de ácido acético por hl de etanol a 100 % vol., é dada pela fórmula:
$$\frac{V - 60}{T}$$
na qual:
V = número de ml de solução de soda a 0,01 mol/l necessário para a neutralização.
T = teor alcoólico volumétrico da amostra, determinado pelo método n.º 1.
 - 7.2. Repetibilidade
A diferença entre os resultados de duas determinações efectuadas simultaneamente ou em sucessão rápida pelo mesmo analista, na mesma amostra e em condições idênticas, não deve exceder 0,1 g/hl de etanol a 100 % vol.

Anexo 2

Ficha técnica para preparação dos reagentes

Farmacia Patria
Caçada dos mestres , 30 A
1017-178 Lisboa

FICHA TECNICA

Reagentes para Determinação Sumária da Acidez do Azeite

Mistura dissolvente e Indicadora - **Reagente Pátia nº 1**

1g/L de álcool

Solução alcoólica de fenoftaleína a 0,1 % -
Fenoftaleína
- Álcool Etílico

Fraco de plástico branco com impressão de rotulo (500ml)

A solução é estável desde que conservada em frasco original fechado durante um ano após data de preparação.

Destina-se a uso exclusivamente externo no ambito da determinação sumária da Acidez de Azeites .

Mistura Neutralizadora - **Reagente Pátia nº 2**

Solução aquosa de Hidróxido de Sódio a aproximadamente 6,24 g / L

- Hidróxido de Sódio
- Água desmineralizada

Fraco de plástico branco com impressão de rotulo (500ml)

A solução é estável desde que conservada em frasco original fechado durante um ano após data de preparação.

Anexo 3

Método determinação da Densidade



Página 1 de 1

FG 01/19 DD

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Resumo do método:

Mergulha-se inicialmente o tubo medidor na amostra para sucção da mesma puxando o acionador. O resultado Final pode ser lido diretamente nas unidades de medição que se pretende.

Desvantagens:

As razões mais comuns para resultados menos corretos são as bolhas de ar ou impurezas na célula de medição. A amostra deverá ser incolor para uma melhor leitura do grau.

Vantagens:

Uma das grandes vantagens é a quantidade necessária e o curto tempo para obtermos o resultado com o grau comparativamente com o método antigo do alcoómetro.

Equipamento:

- Densímetro;

Procedimento para a determinação da densidade numa amostra:

1. Mergulhar o tubo medidor na amostra para sucção da mesma puxando o acionador, de seguida, expelir o líquido para limpar o tubo medidor;
2. Repetir o passo anterior 2-3 vezes;
3. Repetir o passo 1, tendo atenção para que não sejam arrastadas bolhas de ar e que para a célula de leitura se encontre totalmente preenchida;
4. Após estes procedimentos, podemos observar através do visor do equipamento o valor da densidade em função da temperatura;
5. Por fim expelir o líquido e limpar a célula de leitura e o tubo de sucção através de processos repetidos de aspiração e esvaziamento com água pura.

Anexo 4

Método determinação do teor de acidez volátil



DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ACIDEZ VOLÁTIL

Titulação Ácido Base

Resumo do método:

A determinação do teor de acidez desempenha um papel significativo na análise de vários produtos. Os processos diferem principalmente na composição dos solventes e titulantes utilizados.

Princípios do método:

O teor de acidez de uma amostra é determinado por uma titulação, onde os ácidos presentes na amostra são neutralizados pela adição de uma base forte. O ponto em que as quantidades de ácido e base são equivalentes é denominado ponto de equivalência e pode ser dado pela mudança de coloração da solução, quando na presença de uma solução indicadora universal (exemplo: fenolftaleína).

Equipamento/ Material:

- Aparelho acidez;
- Erlenmeyer.

Reagentes:

- Solução de Hidróxido de Sódio;
- Indicador universal: Fenolftaleína 0,1%.

Procedimento para a determinação do teor de acidez numa amostra:

1. Coloca-se no erlenmeyer (do aparelho acidez) cerca de 300 mL de água destilada;
2. Liga-se o aparelho e a água de refrigerar;
3. No balão que se encontra dentro de erlenmeyer descrito no passo 1 coloca-se 10 mL da amostra e coloca-se um erlenmeyer de 250 mL na parte inferior do aparelho.
4. Após a água destilada entrar em ebulição, tapam-se todos os orifícios de entrada de ar até obtermos 100 mL de destilado.
5. Titular com Hidróxido de Sódio até ao aparecimento de uma coloração rósea, que perdure no mínimo cerca de 30 segundos.
6. Ler o volume de titulante gasto e calcular o teor de acidez.

Anexo 5

Tabela complementar ao método do anexo 4

TABELA DA ACIDEZ VOLATIL NOS VINHOS

C C	Acidez Volátil		C C	Acidez Volátil		C C	Acidez Volátil	
SODA	Acidez	Volátil	SODA	Acidez	Volátil	SODA	Acidez	Volátil
0,5	0,33	0,41	2,05	1,35	1,68	3,6	2,38	2,97
0,55	0,36	0,45	2,1	1,39	1,73	3,65	2,41	3,01
0,6	0,40	0,50	2,15	1,42	1,77	3,7	2,44	3,05
0,65	0,43	0,54	2,20	1,45	1,81	3,75	2,47	3,09
0,7	0,46	0,58	2,25	1,48	1,86	3,8	2,51	3,13
0,75	0,49	0,62	2,3	1,52	1,90	3,85	2,54	3,18
0,8	0,53	0,66	2,35	1,55	1,94	3,9	2,57	3,22
0,85	0,56	0,70	2,4	1,58	1,98	3,95	2,61	3,26
0,9	0,59	0,74	2,45	1,62	2,02	4,0	2,64	3,30
0,95	0,63	0,78	2,5	1,65	2,06	4,05	2,67	3,34
1,0	0,66	0,82	2,55	1,68	2,10	4,1	2,71	3,38
1,05	0,69	0,87	2,6	1,72	2,14	4,15	2,74	3,42
1,1	0,73	0,91	2,65	1,75	2,19	4,2	2,77	3,47
1,15	0,76	0,95	2,7	1,79	2,23	4,25	2,81	3,52
1,2	0,79	0,99	2,75	1,81	2,27	4,3	2,84	3,55
1,25	0,82	1,03	2,8	1,85	2,31	4,35	2,87	3,59
1,3	0,86	1,07	2,85	1,88	2,35	4,4	2,90	3,63
1,35	0,89	1,11	2,9	1,91	2,39	4,45	2,94	3,67
1,4	0,92	1,15	2,95	1,95	2,43	4,5	2,97	3,71
1,45	0,96	1,20	3,0	1,98	2,47	4,55	3,00	3,76
1,5	0,99	1,24	3,05	2,01	2,52	4,6	3,04	3,80
1,55	1,02	1,28	3,1	2,05	2,56	4,65	3,07	3,84
1,6	1,06	1,32	3,15	2,08	2,60	4,7	3,10	3,88
1,65	1,09	1,36	3,2	2,11	2,64	4,75	3,14	3,92
1,7	1,12	1,40	3,25	2,14	2,68	4,8	3,17	3,96
1,75	1,16	1,44	3,3	2,18	2,72	4,85	3,20	4,00
1,8	1,19	1,48	3,35	2,21	2,76	4,9	3,23	4,04
1,85	1,22	1,53	3,4	2,24	2,80	4,95	3,27	4,09
1,9	1,25	1,57	3,45	2,28	2,85	5,0	3,30	4,13
1,95	1,29	1,61	3,5	2,31	2,89	5,05	3,33	4,17
2,0	1,32	1,65	3,55	2,34	2,93	5,1	3,37	4,21

Anexo 6

Tabela dos limites impostos para a certificação da aguardente

b) Características físico-químicas:

Código	Parâmetro	Valor limite
01	Limpidez	Límpido.
02	Cor	Incolor.
33	Carbamato de etilo	$\leq 100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$
74	Título alcoométrico bruto ...	$77,0 \pm 0,5\%$ vol. a 20°C
75	Acidez total	$\leq 300 \text{ mg de ácido acético}/\text{dm}^3$ de álcool a 100% vol.
76	Álcoois superiores totais	$210 \text{ a } 300 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
77	Etanal	$\leq 50 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
78	Acetato de etilo	$\leq 100 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
79	Metanol	$\leq 100 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
80	2-Butanol	$\leq 4 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
83	Álcool alílico	$\leq 1,5 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
84	1-Butanol	$\leq 1,7 \text{ mg}/100 \text{ cm}^3$ de álcool a 100% vol.
86	Acido cianídrico	$\leq 0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ de Aguardente
96	Relação 1-Propanol/iso-Butanol	$\leq 0,8$
97	Relação álcoois amilicos/iso-Butanol	$\geq 2,5$
98	Cálcio	$\leq 3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ de Aguardente
99	Cobre	$\leq 1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ de Aguardente
100	Ferro	$\leq 1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ de Aguardente
147	Massa volúmica	$0,86748 \pm 0,00134 \text{ g}/\text{dm}^3$

Anexo 7

Tabelas alcoolimétricas - Guide Pratique D'Alcoométrie

TABLE VIII b

q*	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9
t										
-10 ...										
-9,5...										
-9 ...										
-8,5...										
-8 ...										
-7,5...										
-7 ...										
-6,5...										
-6 ...										
-5,5...										
-5 ...										
-4,5...										
-4 ...										
-3,5...										
-3 ...										
-2,5...										
-2 ...										
-1,5...										
-1 ...										
-0,5...										
0 ...										
0,5...										
1 ...										
1,5...										
2 ...										
2,5...										
3 ...										
3,5...										
4 ...										
4,5...										
5 ...										
5,5...										

TABLE VIII b

q*	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9
t										
6 ...	13,0 1002	13,1	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,9	14,0	14,1
6,5...	13,0	13,1	13,2	13,3	13,4	13,6	13,7	13,8	13,9	14,1
7 ...	12,9 1002	13,0	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,8	13,9	14,0
7,5...	12,9	13,0	13,1	13,2	13,3	13,5	13,6	13,7	13,8	13,9
8 ...	12,8 1002	12,9	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,8	13,9
8,5...	12,8	12,9	13,0	13,1	13,2	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8
9 ...	12,7 1002	12,8	12,9	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,8
9,5...	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,2	13,3	13,5	13,6	13,7
10 ...	12,6 1002	12,7	12,8	12,9	13,1	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6
10,5...	12,5	12,6	12,8	12,9	13,0	13,1	13,2	13,3	13,4	13,6
11 ...	12,5 1002	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,3	13,4	13,5
11,5...	12,4	12,5	12,6	12,7	12,9	13,0	13,1	13,2	13,3	13,4
12 ...	12,3 1001	12,4	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,2	13,3
12,5...	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1	13,3
13 ...	12,2 1001	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7	12,8	13,0	13,1	13,2
13,5...	12,1	12,2	12,3	12,4	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0	13,1
14 ...	12,0 1001	12,1	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9	13,0
14,5...	12,0	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7	12,8	12,9
15 ...	11,9 1001	12,0	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5	12,6	12,7	12,8
15,5...	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5	12,6	12,8
16 ...	11,7 1001	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2	12,4	12,5	12,6	12,7
16,5...	11,6	11,7	11,8	11,9	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5	12,6
17 ...	11,5 1001	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2	12,3	12,4	12,5
17,5...	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2	12,3	12,4
18 ...	11,4 1000	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2	12,3
18,5...	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1	12,2
19 ...	11,2 1000	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0	12,1
19,5...	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9	12,0
20 ...	11,0 1000	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9
20,5...	10,9	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8
21 ...	10,8 1000	10,9	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7
21,5...	10,7	10,8	10,9	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6

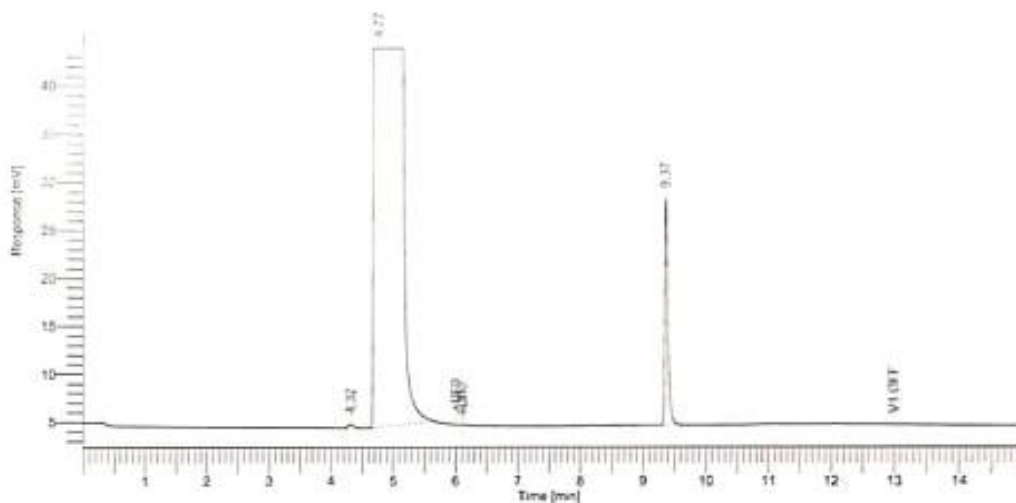
Anexo 8

Exemplo de uma cromatografia realizada ao álcool vínico retificado na Ferreira Gomes & Filhos

Software Version : 6.3.2.0646
Sample Name : Alcool
Instrument Name : Clarus480
Rack/Vial : 0/96
Sample Amount : 1,000000
Cycle : 1

Date : 30-10-2019 18:22:36
Data Acquisition Time : 03-05-2019 09:23:43
Channel : A
Operator : Lab
Dilution Factor : 1,000000

Result File : C:\Dados\Resultados\ID21 Alc 96,5 6m3 V96.rst
Sequence File : C:\Dados\Sequencias\Sequencias\Alcool prod v96.seq



Álcool 96

Pico	Componente	Tempo [min]	Área [uV*sec]	Altura [uV]	Concentração [g/hi]
-	Etanol	2,85	0	0	0,00
-	Acetato de Etilo	3,75	0	0	0,00
1	Metanol	4,32	2858	443	4,41
2	Etanol	4,77	24961852	989438	
-	Propanol	6,40	0	0	0,00
-	Isobutanol	7,55	0	0	0,00
-	Alílico	8,21	0	0	0,00
-	Butanol-n	8,98	0	0	0,00
4	PI	9,37	79407	23518	
-	2-Metil-1-Butanol	10,33	0	0	0,00
-	3-Metil-1-Butanol	10,41	0	0	0,00
		25044117	1013399		4,41

Anexo 9

Definições e requisitos técnicos para o álcool

L 35/26

PT

Jornal Oficial da União Europeia

13.2.2008

ANEXO I

DEFINIÇÕES E REQUISITOS TÉCNICOS

As definições e os requisitos técnicos a que se referem o n.º 4 do artigo 2.º e o artigo 7.º são os seguintes:

1) *Álcool etílico de origem agrícola*

Álcool etílico de origem agrícola que possua as seguintes propriedades:

- a) Características organolépticas: nenhum sabor detectável além do da matéria-prima;
- b) Título alcoométrico volúmico mínimo: 96,0 % vol.;
- c) Valores máximos de elementos residuais:
 - i) ☒ Acidez total, expressa em gramas de ácido acético por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 1,5,
 - ii) Ésteres, expressos em gramas de acetato de etilo por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 1,3,
 - iii) Aldeídos, expressos em gramas de acetaldeído por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 0,5,
 - iv) Alcoóis superiores, expressos em gramas de metil-2 propanol-1 por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 0,5,
 - v) Metanol, expresso em gramas por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 30,
 - vi) ☒ Extracto seco, expresso em gramas por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 1,5,
 - vii) Bases azotadas voláteis, expressas em gramas de azoto por hectolitro de álcool a 100 % vol.: 0,1,
 - viii) Furfural: não detectável.

2) *Destilado de origem agrícola*

Líquido alcoólico obtido por destilação, após fermentação alcoólica de um ou vários produtos agrícolas enumerados no anexo I do Tratado, que não apresente nem as características do álcool etílico nem as de uma bebida espirituosa, mas que tenha conservado o aroma e o sabor da(s) matéria(s)-prima(s) utilizada(s).

Sempre que se faça referência à matéria-prima utilizada, o destilado deve ser obtido exclusivamente a partir dessa matéria-prima.

3) *Edulcoração*

Operação que consiste em utilizar, na preparação de bebidas espirituosas, um ou vários dos seguintes produtos:

- a) Açúcar semibranco, açúcar branco, açúcar branco extra, dextrose, frutose, xarope de glucose, açúcar líquido, açúcar líquido invertido e xarope de açúcar invertido, tal como definidos na Directiva 2001/111/CE do Conselho, de 20 de Dezembro de 2001, relativa a determinados açúcares destinados à alimentação humana (1);
- b) Mosto de uva concentrado e rectificado, mosto de uva concentrado, mosto de uva fresco;
- c) Açúcar caramelizado, obtido exclusivamente por aquecimento controlado da sacarose, sem adição de bases, ácidos minerais ou qualquer outro aditivo químico;

(1) JO L 10 de 12.1.2002, p. 53.